



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01D 53/94, F01N 3/08, 3/30</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/34902</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juli 1999 (15.07.99)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00046</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Januar 1999 (07.01.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 00 654.3 9. Januar 1998 (09.01.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EMITEC GESELLSCHAFT FÜR EMISSIONSTECHNOLOGIE MBH [DE/DE]; Hauptstrasse 150, D-53797 Lohmar (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÜCK, Rolf [DE/DE]; Fröbelstrasse 12, D-51429 Bergisch Gladbach (DE). HIRTH, Peter [DE/DE]; Am Wildpfad 3, D-53797 Lohmar (DE).</p> <p>(74) Anwalt: KAHLHÖFER, Hermann; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler Issenbr, uck, Uerdinger Strasse 5, D-40474 Düsseldorf (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00046</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Januar 1999 (07.01.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 00 654.3 9. Januar 1998 (09.01.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EMITEC GESELLSCHAFT FÜR EMISSIONSTECHNOLOGIE MBH [DE/DE]; Hauptstrasse 150, D-53797 Lohmar (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÜCK, Rolf [DE/DE]; Fröbelstrasse 12, D-51429 Bergisch Gladbach (DE). HIRTH, Peter [DE/DE]; Am Wildpfad 3, D-53797 Lohmar (DE).</p> <p>(74) Anwalt: KAHLHÖFER, Hermann; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler Issenbr, uck, Uerdinger Strasse 5, D-40474 Düsseldorf (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00046</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Januar 1999 (07.01.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 00 654.3 9. Januar 1998 (09.01.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EMITEC GESELLSCHAFT FÜR EMISSIONSTECHNOLOGIE MBH [DE/DE]; Hauptstrasse 150, D-53797 Lohmar (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÜCK, Rolf [DE/DE]; Fröbelstrasse 12, D-51429 Bergisch Gladbach (DE). HIRTH, Peter [DE/DE]; Am Wildpfad 3, D-53797 Lohmar (DE).</p> <p>(74) Anwalt: KAHLHÖFER, Hermann; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler Issenbr, uck, Uerdinger Strasse 5, D-40474 Düsseldorf (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: HEATABLE CATALYTIC CONVERTER ARRANGEMENT HAVING A WATER TRAP LOCATED UPSTREAM</p> <p>(54) Bezeichnung: BEHEIZBARE KATALYSATORANORDNUNG MIT VORGESCHALTETER WASSERFALLE</p> <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> </div>				
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to an arrangement for purifying an exhaust gas stream of a combustion engine (1). The device contains a first water trap (5), an electrically heatable honeycomb (7) and a honeycomb (8) with a catalytic active coating, said coating promoting oxidation, which are successively arranged in a flow direction (S) of the exhaust gas. The electrically heatable honeycomb (7) and the honeycomb (8) with a catalytic active coating can completely or partially form a component. Such an assembly can be connected as a small supplemental system behind a lambda-probe equipped catalytic converter in order to guarantee exhaust gas purification during the cold-start phase. The supplemental system, with a larger dimension, can assume the entire exhaust gas purification. The dry honeycomb (7) which can be electrically heated by the water trap located upstream quickly reaches the temperature ranging from only 70 to 90 °C which is necessary for a catalytic conversion and, in addition, requires less electric energy than conventional systems. The arrangement enables the reduction of pollutants in exhaust gases of motor vehicles to extremely low amounts.</p>				

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Anordnung zum Reinigen eines Abgasstromes eines Verbrennungsmotors (1). Die Anordnung enthält in Strömungsrichtung (S) des Abgases hintereinander eine erste Wasserfalle (5), einen elektrisch beheizbaren Wabenkörper (7) und einen Wabenkörper (8) mit katalytisch aktiver Beschichtung, die zumindest die Oxidation fördert, wobei der elektrisch beheizbare Wabenkörper (7) und der Wabenkörper (8) mit katalytisch aktiver Beschichtung auch ganz oder teilweise eine Baueinheit bilden können. Eine solche Anordnung kann als kleines Zusatzsystem hinter einen Dreiwegekatalysator geschaltet werden, um die Abgasreinigung während der Kaltstartphase sicherzustellen. Es kann auch größer dimensioniert die gesamte Abgasreinigung übernehmen. Der durch die vorgeschaltete Wasserfalle (5) trockene elektrisch beheizbare Wabenkörper (7) erreicht schnell die für eine katalytische Umsetzung notwendige Temperatur von nur ca. 70 bis 90 °C und benötigt dazu weniger elektrische Energie als herkömmliche Systeme. Die Anordnung erlaubt die Reduzierung von Schadstoffen in Abgasen von Kraftfahrzeugen auf extrem niedrige Werte.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beheizbare Katalysatoranordnung mit vorgeschalteter Wasserfalle

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Anordnung zum Reinigen eines
5 Abgasstromes eines Verbrennungsmotors. Bei der Reinigung von Kraftfahr-
zeugabgasen werden immer niedrigere Grenzwerte für den Schadstoffausstoß
angestrebt, um die Umwelt zu entlasten. Ein besonderer Problembereich bei
der Abgasnachbehandlung ist die Kaltstartphase des Verbrennungsmotors, in
welcher typischerweise größere Mengen von Kohlenwasserstoffen aus dem
10 Abgas entfernt werden müssen. Auch Kohlenmonoxid soll zu Kohlendioxid
oxidiert werden, so daß in der Kaltstartphase im wesentlichen Oxidations-
prozesse durch katalytisch aktive Materialien gefördert werden müssen. Beim
späteren Lastbetrieb eines Verbrennungsmotors werden zur Abgasreinigung im
allgemeinen Dreiwegekatalysatoren eingesetzt, welche gleichzeitig oxidierbare
15 Bestandteile oxidieren und Stickoxide reduzieren können.

Besonders für die Reinigung von Abgas in der Kaltstartphase ausgebildete
Abgasreinigungssysteme sind beispielsweise in der EP 0 638 710 A2 und
der EP 0 485 179 A2 beschrieben. Solche Systeme können zahlreiche
20 Komponenten enthalten, nämlich Dreiwegekatalysatoren, Kohlenwasserstoffad-
sorber und beheizbare Wabenkörper. Dabei gibt es auch unterschiedliche
Systeme, welche der einzelnen Komponenten eines Abgasreinigungssystems
mit welcher Art von katalytisch aktiver Beschichtung versehen sein sollten.

25 Für solche Abgassysteme besonders geeignete elektrisch beheizbare Kom-
ponenten, die in der Kaltstartphase das schnelle Erreichen einer für die
katalytische Reaktion notwendigen Mindesttemperatur sicherstellen, sind zum
Beispiel in der WO 96/10127 beschrieben. Bei Anordnungen mit elektrisch
beheizbaren Wabenkörpern war man zunächst davon ausgegangen, daß eine

Temperatur von etwa 250°C erreicht werden muß bevor eine katalytisch aktive Beschichtung die gewünschten Oxidationsprozesse bewirken konnte.

Aufgrund späterer Erkenntnisse läßt sich jedoch die Temperatur, bei der ein
5 katalytisch aktives Material die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen auslösen kann, erheblich senken, wenn der Träger dieses katalytisch aktiven Materials im wesentlichen trocken gehalten werden kann. Es wurden Beschichtungen entwickelt, welche wie üblich auf einen mit keramischem Washcoat beschichteten Wabenkörper aufgebracht werden
10 können, welche schon deutlich unter 100°C, beispielsweise bei 70-80°C als Oxidationskatalysatoren wirken, sofern der Wabenkörper und die keramische Beschichtung trocken sind. Zum Trockenhalten können dabei sogenannte Wasserfallen eingesetzt werden, die Materialien enthalten, die Wasser unterhalb einer bestimmten Temperatur in großen Mengen auffangen und
15 speichern können. Abgassysteme mit solchen Wasserfallen in verschiedenen Ausführungen und die dafür benötigten Materialien sind beispielsweise in der WO 96/39576 beschrieben.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Ziel der vorliegenden
20 Erfindung, verschiedene aus dem Stand der Technik bekannte Komponenten zur Abgasreinigung so zu kombinieren, daß eine besonders effektive Abgasreinigung zur Erzielung besonders niedriger Anteile von Schadstoffen im Auslaß erreicht wird. Ein besonderes Ziel ist es dabei, die Abgasreinigung in der Kaltstartphase zu verbessern und auf motornahe hochbelastete Kom-
25 ponenten im Abgasstrang verzichten zu können. Angestrebt werden auch besonders einfach aufgebaute sehr effektive Abgasreinigungssysteme, wobei die in diesen Systemen enthaltenen elektrisch beheizbaren Wabenkörper einen geringeren Energiebedarf gegenüber bekannten Anordnungen haben sollen. Auch sollen geeignete Verfahren zum Betrieb solcher Anordnungen ange-
30 ben werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe dienen eine Anordnung gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren gemäß Anspruch 13. Vorteilhafte und besonders bevorzugte Ausführungsformen sind in den jeweils abhängigen Ansprüchen angegeben.

- 5 Eine erfindungsgemäße Anordnung zum Reinigen eines Abgasstromes eines Verbrennungsmotors enthält in Strömungsrichtung des Abgases hintereinander folgende Komponenten:

eine erste Wasserfalle, einen elektrisch beheizbaren Wabenkörper und einen
10 Wabenkörper mit katalytisch aktiver Beschichtung, die zumindest die Oxidation fördert. Dabei können der elektrisch beheizbare Wabenkörper und der Wabenkörper mit katalytisch aktiver Beschichtung auch ganz oder teilweise eine Baueinheit bilden.

- 15 Wie weiter unten noch ausführlich erläutert wird, kann eine solche Anordnung je nach ihrer Dimensionierung in zwei verschiedenen Funktionen eingesetzt werden. Bei einer relativ kleinen Dimensionierung des elektrisch beheizbaren Wabenkörpers und des Wabenkörpers mit katalytisch aktiver Beschichtung kann diese Anordnung hinter ein übliches Abgasreinigungssystem, beispielsweise einen Dreiwegekatalysator geschaltet werden. In
20 diesem Falle dient die Anordnung hauptsächlich zur Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen während der Kaltstartphase, während das vorgeschaltete Abgasreinigungssystem die Abgasreinigung im Lastbetrieb übernimmt und die nachgeschaltete Anordnung höchstens noch geringe
25 Schadstoffreste umsetzt.

Die Wasserfalle hält die beiden nachgeschalteten Komponenten trocken, so daß eine katalytische Reaktion schon bei Temperaturen von 70-80°C möglich ist. Da in der Kaltstartphase nur ein geringer Abgasstrom im Abgassystem
30 strömt, kann der elektrisch beheizbare Wabenkörper eine solche Temperatur

viel schneller und/oder mit geringerer elektrischer Energie erreichen als in herkömmlichen Systemen ohne Wasserfalle, in denen er auf mindestens 250°C gebracht werden muß. Typischerweise ist der elektrisch beheizbare Wabenkörper zumindest mit einer Oxidationsbeschichtung versehen, so daß
5 er sofort bei Erreichen der für die katalytische Reaktion notwendigen Temperatur beginnt, exotherme Oxidationsreaktionen zu katalysieren, welche dann die Abgastemperatur schlagartig weiter anheben und einen dahinterliegenden Wabenkörper mit ebenfalls zumindest oxidierend wirkender katalytisch aktiver Beschichtung ebenfalls auf Reaktionstemperatur bringen. Eine fast vollständige
10 ge Reinigung des Abgases von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen beginnt daher schon nach wenigen Sekunden. Die Wasserfalle muß so dimensioniert sein, daß sie aus dem Verbrennungsmotor kommenden Wasserdampf solange speichern kann, bis die katalytische Reaktion im elektrisch beheizbaren Wabenkörper und/oder dem nachgeschalteten Wabenkörper mit
15 katalytisch aktiver Beschichtung begonnen hat. Danach kann sich die Wasserfalle mit dem Abgasstrom aufwärmen und das gespeicherte Wasser wieder abgeben, ohne daß dies die Abgasreinigung beeinträchtigt. Im weiteren Verlauf des Betriebs des Verbrennungsmotors erreicht dann auch das eigentliche Katalysatorsystem seine Betriebstemperatur und übernimmt dann im
20 wesentlichen die Abgasreinigung. Das nachgeschaltete System wird dadurch nicht überhitzt, sondern kühlt unter Umständen sogar wieder etwas ab.

Vorteilhaft kann es sein, Wasserfalle und elektrisch beheizbaren Wabenkörper relativ weit vom Motor entfernt im Kraftfahrzeug anzuordnen, um die
25 Temperaturbelastung und Alterung dieses Systems beim Lastbetrieb gering zu halten.

Es sei darauf hingewiesen, daß der elektrisch beheizbare Wabenkörper und der Wabenkörper mit katalytisch aktiver Beschichtung eine einzige Baueinheit
30 bilden können, im Extremfall also nur ein beheizbarer Wabenkörper mit

- 5 -

genügend großer Oberfläche mit katalytisch aktiver Beschichtung vorhanden sein muß. Besonders bevorzugt ist allerdings eine Ausführungsform, bei der ein sehr kurzer elektrisch beheizbarer Wabenkörper direkt einem Wabenkörper vorgeschaltet ist und sich an diesem abstützt, wie es beispielsweise in
5 der WO 96/10127 beschrieben ist.

Um den Wabenkörper mit katalytisch aktiver Beschichtung und/oder den elektrisch beheizbaren Wabenkörper auch bei Stillstand des Kraftfahrzeuges trocken zu halten kann im einfachsten Fall eine Rückschlagklappe im Abgas-
10 gassystem vorgesehen werden, welche vom Abgas geöffnet wird und im wesentlichen dichtend schließt, wenn kein Abgas strömt.

Zusätzlich oder alternativ kann auch eine zweite Wasserfalle am Ende des Abgasstranges vorgesehen werden, welche bei Stillstand eventuell in das
15 System eindringende Luftfeuchtigkeit über lange Zeiträume aufnehmen kann, ohne daß die davor liegenden Wabenkörper feucht werden.

Wird die erfindungsgemäße Anordnung in Verbindung mit einem üblichen Dreiwegekatalysator benutzt, so braucht dieser nicht mehr motornah angeordnet zu sein, sondern kann 30 cm oder mehr vom Auslaß des Verbrennungsmotors entfernt sein. Da ein Verbrennungsmotor während der Kaltstartphase im allgemeinen mit einem fetten Gemisch betrieben wird, d.h. mit einem überstöchiometrischen Verhältnis von Kraftstoff zu Luft, muß hinter dem Verbrennungsmotor irgendwo Sekundärluft eingespeist werden, um die
25 katalytische Umsetzung des überschüssigen Kraftstoffs zu ermöglichen. Da diese Sekundärluft das aus dem Verbrennungsmotor strömende Abgas abkühlt, wurde die Einspeisung oft zwischen einem Vorkatalysator und einem Hauptkatalysator vorgenommen, damit der Vorkatalysator sich schneller aufheizen konnte. Dies spielt bei der vorliegenden Erfindung keine Rolle, so
30 daß der Einlaß für Sekundärluft irgendwo zwischen Verbrennungsmotor und

- 6 -

der ersten Komponente des Abgasreinigungssystems erfolgen kann. Für ganz besonders hohe Anforderungen an die Abgasreinigung während der Kaltstartphase kann irgendwo vor dem elektrisch beheizbaren Wabenkörper noch ein Kohlenwasserstoffadsorber vorgesehen werden, welcher zunächst die Kohlenwasserstoffe im Abgas adsorbiert, bis der elektrisch beheizbare Wabenkörper eine für die katalytische Reaktion genügend hohe Temperatur hat. Bei dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungssystem wird ein Kohlenwasserstoffadsorber bevorzugt zwischen der ersten Wasserfalle und dem elektrisch beheizbaren Wabenkörper angeordnet. Solche Kohlenwasserstoffadsorber sind im allgemeinen mit speziellem Zeolith beschichtete Wabenkörper, wie sie im zitierten Stand der Technik beschrieben sind.

Wasserfallen, Kohlenwasserstoffadsorber, aber auch generell katalytisch aktive Beschichtungen können durch sehr hohe Temperaturen geschädigt werden, einen Vorgang, den man auch Alterung nennt. Da es für die Funktionsfähigkeit der erfindungsgemäßen Anordnung nicht auf die Temperatur des anströmenden Abgases ankommt, kann die ganze Anordnung relativ weit entfernt vom Verbrennungsmotor in einem Kraftfahrzeug angeordnet werden, wodurch das Risiko einer Alterung der Komponenten verringert wird. Falls eine solche Anordnung nicht möglich ist, können auch vor der ersten Wasserfalle oder gegebenenfalls einem davor angeordneten Kohlenwasserstoffadsorber Mittel zur Abfuhr von Wärme vorgesehen werden. Im einfachsten Fall können dies als Wärmetauscher konstruierte Abgasleitungen sein. Möglich ist aber auch eine Zwangskühlung, die wiederum geregelt oder ungeregelt erfolgen kann. Dies bietet sich besonders an, wenn der erfindungsgemäßen Anordnung ein üblicher Dreiwegekatalysator vorgeschaltet ist, der im Lastbetrieb durch exotherme Reaktionen die Temperatur des Abgases noch steigert. In diesem Falle ist es vorteilhaft, die Abgastemperaturen vor Erreichen der übrigen Komponenten des Systems wieder zu senken.

Die erfindungsgemäße Anordnung kann auch so dimensioniert werden, daß sie allein ohne vorgeschalteten Dreivegekatalysator die gesamte Abgasreinigung ab der Kaltstartphase übernehmen kann. In diesem Falle muß natürlich der Wabenkörper mit katalytisch aktiver Beschichtung hinter dem elektrisch beheizbaren Wabenkörper ein genügend großes Volumen haben, um im Lastbetrieb die gesamte Umsetzung zu gewährleisten. In diesem Falle muß er eine Dreivegebeschichtung aufweisen. Der elektrisch beheizbare Wabenkörper sollte zumindest eine die Oxidation fördernde katalytisch aktive Beschichtung aufweisen. Eine bevorzugte Anordnung für dieses Einsatzgebiet enthält daher in Strömungsrichtung hintereinander eine Wasserfalle, einen elektrisch beheizbaren Katalysator, einen Wabenkörper mit katalytisch aktiver Dreivegebeschichtung und gegebenenfalls eine zweite Wasserfalle und/oder Rückschlagklappe. Außerdem kann das System bei Bedarf noch einen Kohlenwasserstoffadsorber enthalten.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Komponenten elektrisch beheizbarer Wabenkörper und Wabenkörper mit katalytisch aktiver Beschichtung in verschiedenen Formen verwendet werden können. So kann ein elektrisch beheizbarer Wabenkörper an einem nachgeordneten Wabenkörper abgestützt oder sogar in einen solchen größeren Wabenkörper integriert sein. Auch kann der Wabenkörper mit katalytisch aktiver Beschichtung mehrere einzelne Teilkörper umfassen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der elektrisch beheizbare Wabenkörper spätestens ab dem Start des Verbrennungsmotors beheizt. Bei Systemen ohne Kohlenwasserstoffadsorber könnte eine Beheizung schon 1 bis 5 Sekunden vor dem Start des Verbrennungsmotors beginnen, um eine vollständige Abgasreinigung bereits von Anfang an zu gewährleisten. Schaltungen, die die Beheizung rechtzeitig auslösen, z.B. beim Öffnen der Tür, beim Hinsetzen des Fahrers auf den Fahrersitz oder beim Einstecken des

- 8 -

Zündschlüssels, sind bekannt. Da die für den Beginn der katalytischen Reaktion notwendige Temperatur bei trockenen Wabenkörpern sehr niedrig ist, beispielsweise 70-80°C, ist nur eine geringe Heizzeit und/oder eine geringere elektrische Leistung zur Beheizung erforderlich. Es besteht daher
5 eine große Freiheit in der Dimensionierung des elektrisch beheizbaren Wabenkörpers.

Die erfindungsgemäße Anordnung erlaubt in besonders problemloser Weise die für ein günstiges Verhalten des Verbrennungsmotors erforderliche Betriebsweise beim Kaltstart. Der Verbrennungsmotor kann zunächst mit einem
10 fetten Kraftstoff-Luftgemisch betrieben werden, wobei am Einlaß für Luft Sekundärluft zugegeben wird, bis der Verbrennungsmotor mit einem stöchiometrischen Verhältnis von Kraftstoff und Luft oder sogar mit einem mageren Kraftstoff-Luftgemisch betrieben werden kann. Es sei darauf hingewiesen,
15 daß die erfindungsgemäße Anordnung sich auch als Zusatzkomponente für die Abgasreinigung während der Kaltstartphase bei Abgasanlagen von Magermotoren eignet. Die Umschaltung von fettem Betrieb auf stöchiometrisches oder unterstöchiometrisches Gemisch erfolgt bevorzugt in Abhängigkeit von der gemessenen oder berechneten Temperatur des für den Lastbetrieb ausgelegten Dreiwegekatalysators, nämlich wenn dieser die notwendige Temperatur
20 für die katalytische Umsetzung erreicht hat.

Bei der Verwendung von Wasserfallen im Abgassystem sind Konstellationen und Betriebsweisen möglich, bei denen eine Wasserfalle bis zur Grenze ihrer
25 Aufnahmefähigkeit mit Wasser gesättigt würde und ihre Funktion verlieren könnte, wenn keine Zusatzmaßnahme vorgesehen wird. Für solche Fälle kann eine Wasserfalle mit einer elektrischen Beheizung ausgestattet werden, die während des Betriebs des Verbrennungsmotors und/oder nach dessen Abschalten zur Trocknung der Wasserfalle eingeschaltet wird.

Es sei darauf hingewiesen, daß für schwefelhaltige Kraftstoffe, wie sie derzeit noch Verwendung finden, zur Vermeidung von Schädigungen oder Vergiftungen der Komponenten des Abgasreinigungssystems noch eine Schwefel-Falle vorgesehen werden kann, d.h. ein Wabenkörper mit einer Schwefelabsorbierenden Beschichtung. Bevorzugt wird diese vor der am stärksten durch Schwefel gefährdeten Komponente eingebaut, aber so weit vom Motor entfernt, daß eine thermische Schädigung der Schwefel-Falle vermieden wird. Ein günstiger Einbauort liegt beispielsweise unmittelbar vor der ersten Wasserfalle eines Systems.

10

Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung näher erläutert, die zwei Ausführungsbeispiele zeigt, ohne daß die Erfindung auf diese Ausführungsbeispiele beschränkt ist. Es zeigen:

15

Fig. 1 eine Anordnung zum Reinigen von Abgas mit einem Dreiwegekatalysator und nachgeschaltetem erfindungsgemäßen Reinigungssystem für die Kaltstartphase und

20 Fig. 2 eine erfindungsgemäße Anordnung für die Kaltstartphase und den Lastbetrieb.

Fig. 1 zeigt in schematischer Form den Aufbau eines ersten Ausführungsbeispiels einer erfindungsgemäßen Anordnung zum Reinigen eines Abgassstromes. Die von einem Verbrennungsmotor 1 abgegebenen Abgase durchströmen den Abgasstrang 2a, 2b, 2c, 2e, 2f in Strömungsrichtung S. Ein Lufteinlaß 3 dient zur Einspeisung von Sekundärluft, vorzugsweise während der Kaltstartphase. Es folgt ein Dreiwegekatalysator 4, der im Lastbetrieb die Abgasreinigung bewirkt, indem er Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe oxidiert und Stickoxide reduziert. Es folgt ein Teilabschnitt 2b des

30

Abgasstranges, welcher bevorzugt Mittel 11 zur Abfuhr von Wärme Q aufweist, um die Alterung der nachfolgenden Komponenten durch hohe Temperaturen zu vermeiden. Darauf folgt eine erste Wasserfalle 5, welche alles im Abgas und der Sekundärluft enthaltene Wasser solange speichert,
5 bis die katalytische Reaktion in den nachfolgenden Komponenten eingesetzt hat. Im weiteren Verlauf des Abgasstranges kann noch ein Kohlenwasserstoffadsorber 6 vorhanden sein, wenn die Abgabe von Kohlenwasserstoffen auf einen extrem niedrigen Wert reduziert werden soll. Dann folgt ein elektrisch beheizbarer Wabenkörper 7 und ein Wabenkörper mit einer
10 katalytisch aktiven Beschichtung 8. Auch der elektrisch beheizbare Wabenkörper 7 hat vorzugsweise eine katalytisch aktive Beschichtung, welche zumindest die Oxidation fördert, insbesondere die von Kohlenmonoxid. Auch der Wabenkörper 8 mit katalytisch aktiver Beschichtung dient bevorzugt der Förderung der Oxidation.

15

Diesem nachgeschaltet kann im Abgassystem noch eine zweite Wasserfalle vorhanden sein, welche bei Stillstand des Verbrennungsmotors das Eindringen von Feuchtigkeit durch den Auslaß des Abgassystems verhindert. Diesem Zweck kann zusätzlich oder alternativ auch eine Rückschlagklappe 10 dienen.

20

Eine oder beide Wasserfallen können auch elektrisch beheizbar sein, falls aufgrund der Gesamtkonstellation der Abgasreinigungsanlage die Möglichkeit besteht, das eine oder beide Wasserfallen beim Betrieb des Verbrennungsmotors nicht vollständig getrocknet werden können. Solche Situationen
25 können bei häufigen kurzen Kaltstartphasen ohne dazwischenliegende längere Lastphasen unter Umständen auftreten. Gemäß dem vorliegenden Ausführungsbeispiel der Erfindung wird die erfindungsgemäße Anordnung, bestehend aus mindestens einer ersten Wasserfalle 5, einem elektrisch beheizbaren Wabenkörper 7 und einem Wabenkörper 8 mit katalytisch aktiver Beschichtung als Zusatzsystem zu einem üblichen Dreiwegekatalysator eingesetzt, um
30

das Abgas auch in der Kaltstartphase effektiv zu reinigen. Dabei können der elektrisch beheizbare Wabenkörper 7 und der Wabenkörper 8 mit katalytisch aktiver Beschichtung auch eine Baueinheit bilden und gegebenenfalls zusammen auch nur einen einzigen katalytisch aktiv beschichteten Wabenkörper mit elektrischer Beheizung bilden. Die erfindungsgemäße Anordnung ermöglicht den Verzicht auf einen Startkatalysator und erlaubt, einen Dreiwegekatalysator genügend weit vom Motor entfernt anzuordnen, daß er keinen extremen thermischen Belastungen mehr ausgesetzt ist. Außerdem kann die Einspeisung von Sekundärluft an beliebiger Stelle vor den Abgasreinigungskomponenten erfolgen.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in Fig. 2 dargestellt, wobei hier die erfindungsgemäße Anordnung die gesamte Abgasreinigung übernimmt, ohne daß sie motornah angeordnet sein muß. Es ist sogar vorteilhaft, wenn diese Anordnung so weit vom Motor entfernt ist, daß sie nicht durch extreme Abgastemperaturen belastet wird. Gemäß Fig. 2 strömen die Abgase eines Verbrennungsmotors 1 in Strömungsrichtung S durch den Abgasstrang 12a, 12b, 12c, 12d, 12e. Ein Einlaß 3 für Sekundärluft liegt irgendwo im ersten Teilabschnitt 12a des Abgasstranges. Eine erste Wasserfalle 5 speichert alle im Abgas enthaltenen Wasseranteile bis ein nachfolgender elektrisch beheizbarer Wabenkörper 17 und ein darauf folgender Wabenkörper mit katalytisch aktiver Beschicht 18 die katalytische Umsetzung gestartet haben. Wiederum können am Ende des Abgasstranges eine zweite Wasserfalle 9 und/oder eine Rückschlagklappe 10 zum Trockenhalten des Systems bei Stillstand vorgesehen werden. Auch das Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 2 kann einen hier nicht dargestellte Kohlenwasserstoffadsorber enthalten. Wichtig für das Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 ist, daß der Wabenkörper mit katalytisch aktiver Beschichtung 18 genügend groß ist, um auch bei Lastbetrieb die völlige katalytische Umsetzung schädlicher Abgasbestandteile zu ermöglichen. Es handelt sich also um einen relativ weit

vom Motor entfernt angeordneten Hauptkatalysator, dem ein elektrisch beheizbarer Wabenkörper, vorzugsweise mit zumindest die Oxidation fördernder katalytisch aktiver Beschichtung vorgeschaltet ist. Natürlich müssen auch die üblichen Meßsysteme für die Regelung der Abgasreinigung und die
5 Motorsteuerung vorhanden sein.

Bei beiden Ausführungsbeispielen kann der elektrisch beheizbare Wabenkörper direkt beim Start des Verbrennungsmotors oder sogar schon einige Sekunden vorher eingeschaltet werden. Insbesondere, wenn kein Kohlenwasserstoffadsorber vorgeschaltet ist, kann ein Einschalten 1 bis 5 Sekunden
10 vor dem Start des Verbrennungsmotors eine Abgasreinigung von Anfang an sicherstellen.

Die vorliegende Erfindung eignet sich besonders für Abgasanlagen von Kraftfahrzeugen zur kostengünstigen Abgasreinigung auch bei strengsten
15 gesetzlichen Anforderungen.

Bezugszeichenliste

- | | |
|-------|---|
| 1 | Verbrennungsmotor |
| 2a-f | Teilabschnitte des Abgasstranges |
| 5 3 | Lufteinlaß |
| 4 | Dreiwegekatalysator |
| 5 | erste Wasserfalle |
| 6 | Kohlenwasserstoffadsorber |
| 7 | elektrisch beheizbarer Wabenkörper |
| 10 8 | Wabenkörper mit katalytisch aktiver Beschichtung |
| 9 | zweite Wasserfalle |
| 10 | Rückschlagklappe |
| 11 | Mittel zur Wärmeabfuhr |
| 12a-e | Teilabschnitte des Abgasstranges |
| 15 | |
| 17 | elektrisch beheizbarer Wabenkörper |
| 18 | Wabenkörper mit katalytisch aktiver Beschichtung (Dreiwege-Katalysator) |
| 20 Q | Wärme |
| S | Strömungsrichtung des Abgasstromes |

Patentansprüche

1. Anordnung zum Reinigen eines Abgasstromes eines Verbrennungsmotors
(1) in Strömungsrichtung (S) des Abgases hintereinander mindestens
5 enthaltend:
eine erste Wasserfalle (5), einen elektrisch beheizbaren Wabenkörper (7;
17) und einen Wabenkörper (8; 18) mit katalytisch aktiver Beschich-
tung, die zumindest die Oxidation fördert, wobei der elektrisch beheiz-
bare Wabenkörper (7; 17) und der Wabenkörper (8; 18) mit katalytisch
10 aktiver Beschichtung auch ganz oder teilweise eine Baueinheit bilden
können.
2. Anordnung nach Anspruch 1, wobei hinter dem Wabenkörper (8; 18)
mit katalytisch aktiver Beschichtung eine Rückschlagklappe (10) zur
15 Verhinderung des Eindringens von Feuchtigkeit bei Stillstand des Ver-
brennungsmotors (1) angeordnet ist.
3. Anordnung nach Anspruch 1 oder 2, wobei hinter dem Wabenkörper
(8; 18) mit katalytisch aktiver Beschichtung eine zweite Wasserfalle (9)
20 angeordnet ist.
4. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der ersten
Wasserfalle (5) ein Dreiwegekatalysator (4) vorgeschaltet ist, der so di-
mensioniert ist, daß er allein oder zumindest in Verbindung mit den
25 übrigen Komponenten (7, 8) die Abgasreinigung bei Lastbetrieb des
Verbrennungsmotors (1) gewährleisten kann.
5. Anordnung nach Anspruch 4, wobei der Abstand zwischen dem Auslaß
des Verbrennungsmotors (1) und dem Dreiwegekatalysator (4) minde-

stens 30 cm, vorzugsweise mindestens 80 cm beträgt, insbesondere der Dreiwegekatalysator (4) ein Unterflur-Katalysator ist.

6. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zwischen
5 dem Verbrennungsmotor (1) und der ersten Abgasreinigungskomponente (4; 5) ein Einlaß (3) für Luft vorhanden ist.
7. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei vor dem elektrisch beheizbaren Wabenkörper (7), insbesondere hinter der ersten
10 Wasserfalle (5), ein Kohlenwasserstoffadsorber (6) angeordnet ist.
8. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens eine der Wasserfallen (5, 9) elektrisch beheizbar ist.
- 15 9. Anordnung nach Anspruch 1, wobei der Wabenkörper (18) mit katalytisch aktiver Beschichtung ein Dreiwegekatalysator ist mit einer Dimensionierung, die für die Abgasreinigung bei Vollast ausreicht.
10. Anordnung nach Anspruch 9, wobei der elektrisch beheizbare Wabenkörper (7; 17) ein Teilbereich des Wabenkörpers (8; 18) mit katalytisch
20 aktiver Beschichtung ist.
11. Anordnung nach Anspruch 9, wobei der elektrisch beheizbare Wabenkörper (7; 17) dem Wabenkörper (8; 18) mit katalytisch aktiver Beschichtung unmittelbar vorgeschaltet, vorzugsweise an diesem abgestützt
25 ist.

12. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei vor der ersten Wasserfalle (5) Mittel (11) zur Abfuhr von Wärme (Q) aus dem Abgasstrom vorhanden sind.
- 5 13. Verfahren zum Betrieb einer Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der elektrisch beheizbare Wabenkörper (7; 17) spätestens ab dem Start des Verbrennungsmotors (1) beheizt wird.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Verbrennungsmotor (1) bei einem Kaltstart zunächst fett mit Kraftstoffüberschuß betrieben wird, wobei so lange am einem Einlaß (3) für Luft Sekundärluft zugegeben wird, bis der Verbrennungsmotor (1) mit einem stöchiometrischen Verhältnis von Kraftstoff und Luft oder einem mageren unterstöchiometrischen Verhältnis von Kraftstoff und Luft betrieben werden kann.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Umschalten von fettem Betrieb des Verbrennungsmotors (1) auf stöchiometrischen oder unterstöchiometrischen Betrieb in Abhängigkeit von der Temperatur in dem für den Lastbetrieb ausgelegten Dreiwegekatalysator (4; 18) erfolgt, und zwar
20 erst dann, wenn die dort gemessene oder berechnete Temperatur für die katalytische Abgasreinigung ausreicht.
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 13, 14 oder 15, wobei zumindest die erste Wasserfalle (5) elektrisch beheizbar ist und während des Betriebs des Verbrennungsmotors (1) und/oder nach dessen Abschalten trocken geheizt wird.

1/1

FIG.1

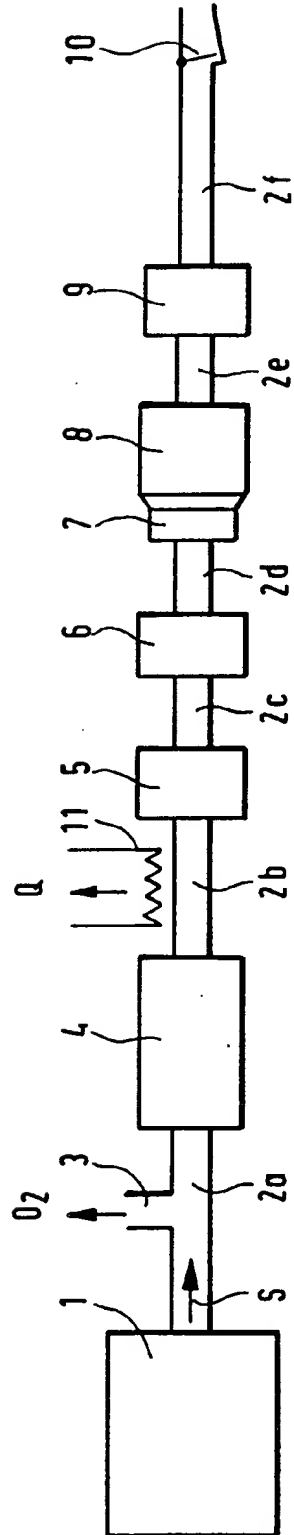
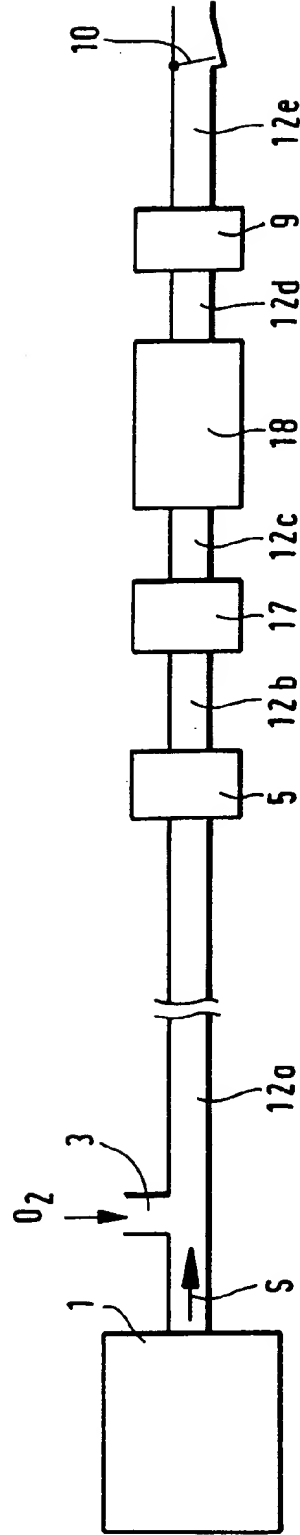


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. International Application No

PCT/EP 99/00046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/94 F01N3/08 F01N3/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D F01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 747 581 A (JOHNSON MATTHEY) 11 December 1996 see claims; figure 9	1-16
Y	EP 0 638 710 A (NGK INSULATORS) 15 February 1995 cited in the application see claim 8; figures	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 1999

Date of mailing of the international search report

01/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bogaerts, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00046

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 747581 A	11-12-1996	AU 5461496 A	19-12-1996
		AU 5842496 A	24-12-1996
		BR 9602640 A	08-09-1998
		BR 9606433 A	30-09-1997
		CA 2178274 A	07-12-1996
		CA 2196904 A	12-12-1996
		EP 0774054 A	21-05-1997
		WO 9639576 A	12-12-1996
		JP 9103645 A	22-04-1997
		JP 10504370 T	28-04-1998
		US 5776417 A	07-07-1998
EP 638710 A	15-02-1995	JP 4179819 A	26-06-1992
		AU 646900 B	10-03-1994
		AU 8705691 A	14-05-1992
		CA 2054462 A,C	10-05-1992
		DE 69109623 D	14-06-1995
		DE 69109623 T	11-01-1996
		DE 69127377 D	25-09-1997
		DE 69127377 T	22-01-1998
		EP 0485179 A	13-05-1992
		ES 2073692 T	16-08-1995
		ES 2108353 T	16-12-1997
		US 5538698 A	23-07-1996
		US 5296198 A	22-03-1994
		JP 10192702 A	28-07-1998
		JP 2771364 B	02-07-1998
		JP 5031359 A	09-02-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00046

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01D53/94 F01N3/08 F01N3/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01D F01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 747 581 A (JOHNSON MATTHEY) 11. Dezember 1996 siehe Ansprüche; Abbildung 9 ---	1-16
Y	EP 0 638 710 A (NGK INSULATORS) 15. Februar 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 8; Abbildungen -----	1-16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Mai 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Bogaerts, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00046

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 747581 A	11-12-1996	AU 5461496 A	19-12-1996
		AU 5842496 A	24-12-1996
		BR 9602640 A	08-09-1998
		BR 9606433 A	30-09-1997
		CA 2178274 A	07-12-1996
		CA 2196904 A	12-12-1996
		EP 0774054 A	21-05-1997
		WO 9639576 A	12-12-1996
		JP 9103645 A	22-04-1997
		JP 10504370 T	28-04-1998
		US 5776417 A	07-07-1998
EP 638710 A	15-02-1995	JP 4179819 A	26-06-1992
		AU 646900 B	10-03-1994
		AU 8705691 A	14-05-1992
		CA 2054462 A,C	10-05-1992
		DE 69109623 D	14-06-1995
		DE 69109623 T	11-01-1996
		DE 69127377 D	25-09-1997
		DE 69127377 T	22-01-1998
		EP 0485179 A	13-05-1992
		ES 2073692 T	16-08-1995
		ES 2108353 T	16-12-1997
		US 5538698 A	23-07-1996
		US 5296198 A	22-03-1994
		JP 10192702 A	28-07-1998
		JP 2771364 B	02-07-1998
		JP 5031359 A	09-02-1993